

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

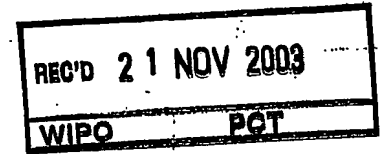
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 4 9 5 2 1
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 4 9 5 2 1]

出 願 人 東レ株式会社
Applicant(s):



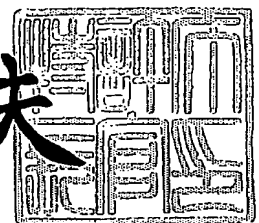
BEST AVAILABLE COPY

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 61C02700-A

【提出日】 平成14年12月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 27/36

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県三島市 4 8 4 5 番地 東レ株式会社三島工場内

 【氏名】 坂本 純

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県三島市 4 8 4 5 番地 東レ株式会社三島工場内

 【氏名】 本間 良宏

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県三島市 4 8 4 5 番地 東レ株式会社三島工場内

 【氏名】 青山 雅俊

【特許出願人】

 【識別番号】 000003159

 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

 【氏名又は名称】 東レ株式会社

 【代表者】 榊原 定征

 【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005186

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物およびポリエステルフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 等価円直径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上である、チタン元素を含有する粒子の個数密度が $100\text{個}/0.02\text{mg}$ 未満であり、かつ、チタン元素を $0.5\sim 50\text{ppm}$ （重量基準）含有し、リン元素を $0.1\sim 100\text{ppm}$ （重量基準）含有し、アンチモン元素の含有量が 30ppm （重量基準）以下であるポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 チタン化合物を重合触媒として用いた請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 アルカリ土類金属元素を $5\sim 100\text{ppm}$ （重量基準）含有している、請求項1または2に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】 熔融時の体積比抵抗が $1\times 10^6\sim 1\times 10^9\Omega\cdot\text{cm}$ である、請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】 リン元素に対するチタン元素のモル比（ Ti/P ）が $0.1\sim 20$ である、請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項6】 リン酸系、亜リン酸系、ホスホン酸系、ホスフィン酸系、ホスフィンオキサイド系、亜ホスホン酸系、亜ホスフィン酸系およびホスフィン系からなる群から選ばれる少なくとも1種のリン系化合物を含んでいる、請求項1～5のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項7】 リン酸および／またはリン酸エステル化合物を含んでいる、請求項6に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項8】 ホスホン酸および／またはホスホン酸エステル化合物を含んでいる、請求項6に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項9】 チタン酸化物を含んでいる、請求項1～8のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項10】 アルコキシ基、フェノキシ基、アシレート基、アミノ基および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しているチタン化合物を含有する、請求項1～9のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 11】 チタン化合物のアルコキシ基が β -ジケトン系官能基、ヒドロキシカルボン酸系官能基およびケトエステル系官能基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基である、請求項 10 に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 12】 チタン化合物のアシレート基が多価カルボン酸系官能基または含窒素多価カルボン酸系官能基である、請求項 10 に記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 13】 チタン化合物が脂肪族アルコキシ基または脂肪族アシレート基を有している、請求項 10～12 のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 14】 請求項 1～13 のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物を含むポリエステルフィルム。

【請求項 15】 請求項 14 に記載のポリエステルフィルムを少なくとも 1 層積層してなる積層ポリエステルフィルム。

【請求項 16】 請求項 15 に記載の積層ポリエステルフィルムを用いてなる磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【従来の技術】

ポリエステル樹脂はジカルボン酸成分とジオール成分の重縮合によって得られ、特に、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールから製造されるポリエチレンテレフタレート樹脂は汎用性、実用性の点で優れており、ポリエステルフィルムなどに好適に使用されている。

【0002】

ポリエチレンテレフタレート樹脂をテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールから高分子量のポリマーとして製造する商業的なプロセスでは、重縮合触媒としてアンチモン化合物やゲルマニウム化合物が広く用いられている。しかしながら、アンチモン化合物を含有するポリマーは以下に述べるような幾つかの好ましくない特性を有している。

【0003】

例えば、アンチモン触媒を使用して得られたポリマーはアンチモン金属を含む

異物を含有しており、フィルム成形に際してはフィルターの目詰まりや筋状欠点の発生、フィルム表面の粗大突起形成などが問題となる。

【0004】

上記のような背景からアンチモン含有量が少ないか、あるいは含有しないポリエステルが求められている。そこで、重縮合触媒の役割をアンチモン系化合物以外の化合物に求める場合、これまではゲルマニウム化合物が用いられることが多かったが、ゲルマニウム化合物は非常に高価であり汎用的に用いることは難しいものであった。

【0005】

そこで、かかる問題に対し、例えば特許文献1ではアルカリ化合物を含有する水、有機溶媒またはこれらの混合物でチタン化合物を処理してポリエステル重合工程へ添加する方法が、特許文献2では平均一次粒子径が100nm以下である二酸化チタンのポリエステル重合触媒が、特許文献3では高純度のジカルボン酸成分とチタン化合物によるポリエステル組成物が、特許文献4では有機チタン化合物と有機スズ化合物とを混合・加熱処理した生成物を触媒としたポリエステル樹脂の製造方法が、特許文献5では特定量のマンガン化合物とアルカリ金属化合物、リン化合物、有機チタン化合物を用いたポリエステルの製造方法が、特許文献6ではゼオライト等の多孔性無機粒子によって触媒金属を除去するポリエステルの製造方法が、特許文献7では亜鉛化合物、コバルト化合物および芳香族多価カルボン酸とテトラアルキルチタネートからポリエステルを製造する方法が、特許文献8では特定量のマンガン化合物、コバルト化合物でのエステル交換反応のうち、芳香族多価カルボン酸とテトラアルキルチタネート反応物による触媒を用いて重合するポリエステルの製造方法が、特許文献9では酸化チタンを触媒として用い、テルル化合物、コバルト化合物、リン化合物のコバルト塩を添加する方法が、特許文献10では酸化チタンを触媒として用い、ビスマス化合物、コバルト化合物、リン化合物のコバルト塩を添加する方法が、特許文献11では酸化チタンを触媒として用い、ニッケル化合物を添加する方法が示されている。

【0006】

しかしながら、これら従来の技術では、チタン化合物（ポリエステル重合触媒

）がポリエステル重合反応中に変質したり凝集したりして異物となり、特に平滑な表面を求められる磁気記録媒体用フィルムを得ることが困難であった。

【0007】

【特許文献1】

特開 2002-187942 号公報

【0008】

【特許文献2】

特開 2000-119383 号公報

【0009】

【特許文献3】

特開 2000-17065 号公報

【0010】

【特許文献4】

特開平 10-316749 号公報

【0011】

【特許文献5】

特開昭 63-278927 号公報

【0012】

【特許文献6】

特開昭 62-95317 号公報

【0013】

【特許文献7】

特開昭 54-43294 号公報

【0014】

【特許文献8】

特開昭 54-37196 号公報

【0015】

【特許文献9】

特開昭 51-81896 号公報

【 0 0 1 6 】

【特許文献 1 0】

特開昭 5 1 - 8 1 8 9 5 号公報

【 0 0 1 7 】

【特許文献 1 1】

特開昭 5 1 - 6 6 3 9 5 号公報

【 0 0 1 8 】

【発明が解決しようとする課題】

チタン化合物を触媒とした場合、酸化チタン粒子などのチタン化合物に由来した異物が発生してフィルムなどの成型品とした際には粗大突起などの欠点が発生するなどアンチモン化合物触媒と同様の問題点を有していた。

【 0 0 1 9 】

本発明は、上記した従来の問題点を解決し、磁気記録媒体用として好適な、触媒起因の異物を低減させたポリエステル樹脂組成物およびポリエステルフィルムを提供することを目的とする。

【 0 0 2 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らはチタン化合物起因の異物を特定量以下としたポリエステル組成物によって前記課題が解決できることを見だし本発明に至った。すなわち本発明は、等価円直径が $1\ \mu\text{m}$ 以上である、チタン元素を含有する粒子の個数密度が $100\text{個}/0.02\text{mg}$ 未満であり、かつ、チタン元素を $0.5\sim 50\text{ppm}$ （重量基準）含有し、リン元素を $0.1\sim 100\text{ppm}$ （重量基準）含有し、アンチモン元素の含有量が 30ppm （重量基準）以下であるポリエステル樹脂組成物を特徴とする。

【 0 0 2 1 】

【発明の実施の形態】

本発明のポリエステル樹脂組成物は、等価円直径が $1\ \mu\text{m}$ 以上である、チタン元素を含有する粒子の個数密度が $100\text{個}/0.02\text{mg}$ 未満であり、かつ、チタン元素を $0.5\sim 50\text{ppm}$ （重量基準）含有し、リン元素を $0.1\sim 100$

ppm (重量基準) 含有し、アンチモン元素の含有量が 30 ppm (重量基準) 以下である。上記のチタン元素は、重合用触媒として主にチタン化合物を用いた際に残留するものである。

【0022】

本発明のポリエステル樹脂組成物は、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体及びジオールまたはそのエステル形成性誘導体から合成されるポリマーであり、繊維、フィルム、ボトル等の成型品として用いることができるものであれば特に限定はない。このようなポリエステルとして例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン-1, 2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレート等をあげることができ、特にポリエチレンテレフタレートが好ましい。

【0023】

このようなポリエチレンテレフタレートとしてはジカルボン酸成分やグリコール成分に共重合成分を含有していてもよい。ジカルボン酸成分として例えば、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、5-ソジウムスルホイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体、シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体等をあげることができ、グリコール成分としては例えば、プロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノール A エチレンオキサイド付加物等またはそのエステル形成性誘導体が挙げられ、さらにはパラヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体を挙げることができる。

【0024】

また本発明のポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて各種添加剤、例えば、酸化防止剤、帯電防止剤、結晶核剤、無機粒子、有機粒子、減粘剤、熱安定剤、滑剤、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤などが添加されていてもよい。

【0025】

重合用触媒としてチタン化合物を用いる場合、チタン化合物の置換基がアルコキシ基、フェノキシ基、アシレート基、アミノ基および水酸基からなる群から選ばれる少なくとも1種であるチタン化合物が好ましく、またチタン酸化物も好ましく用いられる。

【0026】

具体的なアルコキシ基には、テトラエトキシド、テトラプロポキシド、テトライソプロポキシド、テトラブトキシド、テトラ-2-エチルヘキソキシド等のチタンテトラアルコキシド、アセチルアセトン等の β -ジケトン系官能基、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、サリチル酸、クエン酸等のヒドロキシ多価カルボン酸系官能基、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のケトエステル系官能基が挙げられ、特に脂肪族アルコキシ基が好ましい。また、フェノキシ基には、フェノキシ、クレシレート等が挙げられる。また、アシレート基には、ラクテート、ステアレート等のテトラアシレート基、フタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シクロヘキサンジカルボン酸またはそれらの無水物等の多価カルボン酸系官能基、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、カルボキシイミノ二酢酸、カルボキシメチルイミノ二プロピオン酸、ジエチレントリアミノ五酢酸、トリエチレンテトラミノ六酢酸、イミノ二酢酸、イミノ二プロピオン酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二プロピオン酸、メトキシエチルイミノ二酢酸等の含窒素多価カルボン酸系官能基が挙げられ、特に脂肪族アシレート基が好ましい。また、アミノ基には、アニリン、フェニルアミン、ジフェニルアミン等が挙げられる。また、これらの置換基を2種含んでなるジイソプロポキシビスアセチルアセトンやトリエタノールアミネートイソプロポキシド等が挙げられる。

【0027】

本発明ではこれらチタン化合物のうちでも特にテトラアルコキシチタン化合物が異物形成の観点から好ましい。

【0028】

本発明におけるチタン酸化物としては、主たる金属元素がチタン及びケイ素からなる複合酸化物や超微粒子酸化チタンが挙げられる。

【0029】

なお、本発明において触媒とは、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体及びジオールまたはそのエステル形成性誘導体から合成されるポリマーにおいて、以下の(1)～(3)の反応全てまたは一部の素反応の反応促進に実質的に寄与する化合物を指す。

(1) ジカルボン酸成分とジオール成分との反応であるエステル化反応

(2) ジカルボン酸のエステル形成性誘導体成分とジオール成分との反応であるエステル交換反応

(3) 実質的にエステル反応またはエステル交換反応が終了し、得られたポリエチレンテレフタレート低重合体を脱ジオール反応にて高重合度化せしめる重縮合反応

従って、繊維の艶消し剤等に無機粒子として一般的に用いられている酸化チタン粒子は上記の反応に対して実質的に触媒作用を有しておらず、本発明において触媒として用いるチタン化合物とは異なる。

【0030】

主たる金属元素がチタン及びケイ素からなる複合酸化物及び超微粒子酸化チタンの製造方法は、特に限定されないが、例えば、チタンのアルコキシド化合物を原料として、加水分解反応により製造する方法において、この加水分解の速度を制御することによって得られる。具体的には、例えば主原料であるチタンアルコキシド化合物に対して、ケイ素やジルコニウム等の少量の他の金属アルコキシド化合物や多価アルコール化合物を共存させ、両者の共沈法、部分加水分解法、配位化学ゾル・ゲル法等によって合成することができる。ここで共沈法とは2種あるいはそれ以上の成分を含有する所定の組成の溶液を調製し、その組成のまま加水分解反応を進行させる方法である。また、部分加水分解法とは、一方の成分をあらかじめ加水分解した状態としておき、そこへもう一方の成分を加えさらに加水分解を進行させる方法である。また、配位化学ゾル・ゲル法とは、チタンアルコキシド原料とともに分子内に官能基を複数持つ多価アルコール化合物等を共存

させ、両者の間であらかじめ反応物を形成させることによって、その後の加水分解反応の速度を制御しようとするものである。以上のような化合物の合成方法は、例えば、上野ら、「金属アルコキシドを用いる触媒調製」、アイピーシー（1993）等に記載されている。なお、触媒として用いる超微粒子酸化チタンは数平均分子量が100,000より小さいと触媒活性、異物抑制の点で好ましい。超微粒子酸化チタンの数平均分子量はより好ましくは500～100,000、更に好ましくは1,000～50,000、特に好ましくは1,500～20,000である。

【0031】

本発明における触媒としてのチタン化合物は得られるポリマーに対してチタン原子重量換算で0.5～50ppm添加すると重合活性が高く、得られるポリマーの熱安定性や色調も良好となり好ましい。より好ましくは1～30ppm、更に好ましくは3～20ppmである。チタン原子重量換算で0.5ppm未満であれば重合活性が不足しており、一方50ppmを超える場合にはチタン触媒起因の異物が発生しやすくなり、また得られたポリエステルの耐熱性も悪くなる。なお、上記チタン化合物中のチタン元素は得られる樹脂組成物中にそのまま保存される。

【0032】

本発明のポリエステル組成物は、チタン元素と共にリン元素をポリエステル組成物に対してリン原子重量換算で0.1～100ppm含有されている。なお、製糸時や製膜時におけるポリエステルの熱安定性や色調の観点からリン元素含有量は、1～80ppmが好ましく、さらに好ましくは3～50ppmである。リン原子重量換算で0.1ppm未満では触媒起因の異物が形成され易くなり、また得られたポリエステルの色調や耐熱性が悪化し、一方、100ppmを超える場合にも触媒起因の異物が形成されやすく、また重合反応の時間がかかるようになりポリエステル樹脂の生産性が低下する。

【0033】

なお、本発明のポリエステル組成物に含有されるリン（リン酸やリン酸エステル系化合物、ホスホン酸やホスホン酸エステル化合物）は、ポリエステルの製造

過程で添加したリン化合物の残渣である。このようなリン化合物としてはリン酸系、亜リン酸系、ホスホン酸系、ホスフィン酸系、ホスフィンオキサイド系、亜ホスホン酸系、亜ホスフィン酸系およびホスフィン系からなる群から選ばれる少なくとも1種のリン系化合物であることが好ましい。具体的には、例えば、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル等のリン酸系、亜リン酸、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル等の亜リン酸系、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、トリルホスホン酸、キシリルホスホン酸、ビフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アントリルホスホン酸、2-カルボキシフェニルホスホン酸、3-カルボキシフェニルホスホン酸、4-カルボキシフェニルホスホン酸、2,3-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,6-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3,4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,4-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,3,6-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,4,5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2,4,6-トリカルボキシフェニルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチルエステル、メチルホスホン酸ジエチルエステル、エチルホスホン酸ジメチルエステル、エチルホスホン酸ジエチルエステル、フェニルホスホン酸ジメチルエステル、フェニルホスホン酸ジエチルエステル、フェニルホスホン酸ジフェニルエステル、ベンジルホスホン酸ジメチルエステル、ベンジルホスホン酸ジエチルエステル、ベンジルホスホン酸ジフェニルエステル、リチウム(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)、ナトリウム(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)、マグネシウムビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)、カルシウムビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)、ジエチルホスホノ酢酸、ジエチルホスホノ酢酸メチル、ジエチルホスホノ酢酸エチル等のホスホン酸系化合物、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウ

ム、メチルホスフィン酸、エチルホスフィン酸、プロピルホスフィン酸、イソプロピルホスフィン酸、ブチルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、トリルホスフィン酸、キシリルホスフィン酸、ビフェニリルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ジメチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、ジプロピルホスフィン酸、ジイソプロピルホスフィン酸、ジブチルホスフィン酸、ジトリルホスフィン酸、ジキシリルホスフィン酸、ジビフェニリルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アントリルホスフィン酸、2-カルボキシフェニルホスフィン酸、3-カルボキシフェニルホスフィン酸、4-カルボキシフェニルホスフィン酸、2, 3-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 4-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 5-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 6-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、3, 4-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、3, 5-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 3, 4-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 3, 5-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 3, 6-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 4, 5-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、2, 4, 6-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、ビス(2-カルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(3-カルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 4-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 5-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 6-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(3, 5-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 3, 4-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 3, 5-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 3, 6-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 4, 5-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、及びビス(2, 4, 6-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、メチルホスフィン酸メチルエステル、ジメチルホスフィン酸メチルエステル、メチルホスフィン酸エチルエステル、ジメチルホスフィン酸エチルエステル、エチルホスフィン酸メチルエステル、ジエチルホスフィン酸メチルエステル、エチルホスフィン酸エチルエステル、ジエチルホスフィン酸エチルエステル、フェニルホスフィン酸メチルエ

ステル、フェニルホスフィン酸エチルエステル、フェニルホスフィン酸フェニルエステル、ジフェニルホスフィン酸メチルエステル、ジフェニルホスフィン酸エチルエステル、ジフェニルホスフィン酸フェニルエステル、ベンジルホスフィン酸メチルエステル、ベンジルホスフィン酸エチルエステル、ベンジルホスフィン酸フェニルエステル、ビスベンジルホスフィン酸メチルエステル、ビスベンジルホスフィン酸エチルエステル、ビスベンジルホスフィン酸フェニルエステル等のホスフィン酸系、トリメチルホスフィンオキサイド、トリエチルホスフィンオキサイド、トリプロピルホスフィンオキサイド、トリイソプロピルホスフィンオキサイド、トリブチルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド系、メチル亜ホスホン酸、エチル亜ホスホン酸、プロピル亜ホスホン酸、イソプロピル亜ホスホン酸、ブチル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸等の亜ホスホン酸系、メチル亜ホスフィン酸、エチル亜ホスフィン酸、プロピル亜ホスフィン酸、イソプロピル亜ホスフィン酸、ブチル亜ホスフィン酸、フェニル亜ホスフィン酸、ジメチル亜ホスフィン酸、ジエチル亜ホスフィン酸、ジプロピル亜ホスフィン酸、ジイソプロピル亜ホスフィン酸、ジブチル亜ホスフィン酸、ジフェニル亜ホスフィン酸等の亜ホスフィン酸系、メチルホスフィン、ジメチルホスフィン、トリメチルホスフィン、メエルホスフィン、ジエチルホスフィン、トリエチルホスフィン、フェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン系が挙げられ、これらのいずれか1種または2種であることが好ましい。特に熱安定性、異物形成抑制、色調改善の観点から、リン酸系及び／またはホスホン酸系のリン系化合物であることが好ましい。

【0034】

本発明のポリエステル組成物においてはアンチモン元素の含有量が金属原子重量換算で30ppm以下である。この範囲とすることで、成形加工時の口金汚れやフィルターの詰まり、異物の発生等が少なく、かつ比較的安価なポリマーを得ることができる。より好ましくは、10ppm以下、特に実質的に含有しないことが好ましい。

【0035】

本発明のポリエステル樹脂組成物は、チタン元素を含有した等価円直径が $1\mu\text{m}$ 以上である粒子（以下、チタン元素含有粒子という）の個数密度がポリエステル樹脂組成物 0.02mg あたり 100 個未満である。該粒子個数密度が 100 個以上である場合、ポリエステルフィルムとした際に表面粗さが粗くなったり、フィルムの透明性が損なわれることがある。なお、等価円直径とは、粒子の投影面積に等しい円が有する直径のことである。

【0036】

重合する際には、アルカリ土類金属元素を含有せしめることが異物形成抑制、重合活性、ポリエステル樹脂熔融時の体積比抵抗の点から好ましく、アルカリ土類金属元素の含有量が $5\sim 100\text{ppm}$ （重量基準、以下同様）であることが好ましい。中でも、特にカルシウム、マグネシウム元素を $5\sim 100\text{ppm}$ （重量基準）ポリエステル樹脂に含有させることが好ましい。

【0037】

本発明のポリエステル樹脂組成物をフィルムに成形する際、スリット状口金から熔融押出し、静電印加法によって未延伸シートを製造することが延伸フィルムの表面平滑性、厚み均一性の点から好ましい。静電印加法によって未延伸シートを製造するに際しては、熔融成形温度におけるポリエステルの体積比抵抗が $1\times 10^6\sim 1\times 10^9\Omega\cdot\text{cm}$ であることが好ましく、特に $1\times 10^7\sim 5\times 10^8\Omega\cdot\text{cm}$ が好ましい。このような体積比抵抗の設定は、ポリエステル樹脂に添加するアルカリ土類金属元素の含有量、およびリン元素の含有量を調整することによってできる。具体的には、アルカリ土類金属元素の添加量を増量し、リン元素量を低減すれば体積比抵抗値は小さくなり、逆にアルカリ土類金属元素の添加量を減量し、リン元素量を増量すれば体積比抵抗値は大きくなる。

【0038】

また、リン元素に対するチタン元素のモル比（ Ti/P ）が $0.1\sim 20$ であるとポリエステルの熱安定性や色調が良好となり好ましい。より好ましくは Ti/P は $0.2\sim 10$ であり、さらに好ましくは $0.3\sim 5$ である。

【0039】

チタン元素含有粒子（異物）は、重合用触媒として用いたチタン化合物が重合

反応中に加水分解されるなどして形成されやすい。本願発明のポリエステル樹脂組成物を得るにはこれを抑制することが重要である。

【0040】

本発明の触媒としてのチタン化合物及びリン化合物は、ポリエステルの反応系にそのまま添加してもよいが、重合用触媒の粒子化を抑制するには、予め該化合物をエチレングリコールやプロピレングリコール等のポリエステルを形成するジオール成分を含む溶媒と混合し、溶液またはスラリーとし、必要に応じて該化合物合成時に用いたアルコール等の低沸点成分を除去した後、反応系に添加すると、ポリマー中での異物生成がより抑制されるため好ましい。添加時期はエステル化反応触媒やエステル交換反応触媒として、原料添加直後に触媒を添加する方法や、原料と同伴させて触媒を添加する方法がある。しかしながらチタン化合物は重合触媒として使用することが好ましく、重縮合反応触媒として添加する場合は、実質的に重縮合反応開始前であればよく、エステル化反応やエステル交換反応の前、あるいは該反応終了後、重縮合反応触媒が開始される前に添加してもよい。この場合、チタン化合物とリン化合物が接触することによる触媒の失活を抑制するために、異なる反応槽に添加する方法や、同一の反応槽においてチタン化合物とリン化合物の添加間隔を1～15分とする方法や添加位置を離す方法がある。

【0041】

また、本発明のチタン化合物を予めリン化合物と反応させた触媒とする場合には、(1)チタン化合物を溶媒に混合してその一部または全部を溶媒中に溶解し、この混合溶液にリン化合物を原液または溶媒に溶解希釈させ滴下する。(2)前記ヒドロキシカルボン酸系化合物や多価カルボン酸系化合物等のチタン化合物の配位子を用いる場合は、チタン化合物または配位子化合物を溶媒に混合してその一部または全部を溶媒中に溶解し、この混合溶液に配位子化合物またはチタン化合物を原液または溶媒に溶解希釈させ滴下する。また、この混合溶液にさらにリン化合物を原液または溶媒に溶解希釈させ滴下すると、熱安定性及び色調改善の観点から好ましい。上記の反応条件は0～200℃の温度で1分以上、好ましくは20～100℃の温度で2～100分間加熱することによって行われる。こ

の際の反応圧力には特に制限はなく、常圧でも良い。また、上記溶媒としては、チタン化合物、リン化合物及びカルボニル基含有化合物の一部または全部を溶解し得るものから選択することができるが、好ましくは、水、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ベンゼン、キシレンから選ばれる。

【0042】

本発明において、任意の時点でマンガ化合物をポリエステル樹脂組成物に対するマンガ原子重量換算で1～400ppm含有せしめ、リン元素に対するマンガ元素のモル比率(Mn/P)が0.1～200となるように制御すると、重合活性の低下を抑制することができ、それにより得られるポリマーの色調が良好となり好ましい。本発明のマンガ化合物としては特に限定はないが、具体的には、例えば、塩化マンガ、臭化マンガ、硝酸マンガ、炭酸マンガ、マンガアセチルアセトネート、酢酸マンガ四水塩、酢酸マンガ二水塩等が挙げられる。

【0043】

また、本発明において任意の時点でさらにコバルト化合物を添加すると得られるポリマーの色調が良好となり好ましい。本発明のコバルト化合物としては特に限定はないが、具体的には、例えば、塩化コバルト、硝酸コバルト、炭酸コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト四水塩等が挙げられる。

【0044】

また、得られるポリマーの色調やポリマーの耐熱性を向上させる目的で、種々のアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、アルミニウム化合物、亜鉛化合物、スズ化合物等を添加してもよい。

【0045】

本発明のポリエステルフィルムは、単層構成であってもよいが、チタン化合物を重合用触媒として使用した上記のポリエステル樹脂からなる層を少なくとも片表面に積層した積層ポリエステルフィルムであることが好ましい。この場合、両表面を上記のポリエステル樹脂(ポリエステルフィルム)で構成することがさら

に好ましい。また、アンチモン元素を 3 0 p p m (重量基準、以下同様) 以上含有するポリエステル樹脂を用いた場合でもアンチモン金属を含有しないか若しくは 3 0 p p m 未満の本発明のポリエステル樹脂と積層することによってフィルム全体としてアンチモン金属含有量を 3 0 p p m 未満とすることができ好ましい。

【0 0 4 6】

本発明のポリエステルフィルムは異物をほとんど含有しないため、表面平坦性が優れている。フィルム表面平均粗さ R_a は 0. 5 ~ 3 0 n m であることが好ましく、さらに 1 ~ 2 0 n m、特に 1 ~ 1 0 n m であることが好ましい。

【0 0 4 7】

本発明のポリエステルフィルムおよび積層ポリエステルフィルムはフィルム表面平均粗さが小さく、磁気記録媒体用ベースフィルムとして用いると好適である。特に記録密度が高いコンピューターデータ記録用磁気記録媒体やデジタルビデオテープ用として好適である。

【0 0 4 8】

次に、本発明のポリエステル樹脂組成物およびポリエステルフィルムの製造方法を説明する。具体例としてポリエチレンテレフタレートの例を記載するが特に限定されるものではない。

【0 0 4 9】

ポリエチレンテレフタレートは通常、次のいずれかのプロセスで製造される。すなわち、(1) テレフタル酸とエチレングリコールを原料とし、直接エステル化反応によって低重合体を得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマーを得るプロセス、(2) ジメチルテレフタレートとエチレングリコールを原料とし、エステル交換反応によって低重合体を得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマーを得るプロセスである。ここでエステル化反応は無触媒でも反応は進行するが、本発明のチタン化合物を触媒として添加してもよい。また、エステル交換反応においては、マンガン、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、リチウム等の元素を含む化合物や本発明のチタン触媒を用いて進行させ、またエステル交換反応が実質的に完結した後に、該反応に用いた触媒を不活性化する

目的で、リン化合物を添加してもよい。

【0050】

本発明においては、(1) または (2) の一連の反応の任意の段階、好ましくは (1) または (2) の一連の反応の前半で得られた低重合体に、必要に応じて艶消し剤として酸化チタン粒子や、コバルト化合物等の添加物を添加した後、重縮合触媒として上記したチタン化合物を添加し重縮合反応を行い、高分子量のポリエチレンテレフタレートを得ることができる。

【0051】

また、上記の反応は回分式、半回分式あるいは連続式等の形式で実施されるが、本発明の製造方法はそのいずれの形式にも適応し得る。

【0052】

次にポリエステルフィルムの製造では、上記によって得たポリエステル樹脂組成物を用意し、必要に応じて、事前乾燥を熱風中あるいは減圧下で行い、押出機に供給する。

【0053】

押出機内において、融点以上に加熱溶融された樹脂は、ギヤポンプ等で樹脂の押出量を均一化され、フィルタ等を介して異物や変性した樹脂がろ過される。さらに、樹脂は、ダイにて目的の形状に成形された後、吐出される。

【0054】

積層フィルムとする場合には、例えば、2 台以上の押出機を用いて異なる流路から送り出されたポリエステル樹脂をフィールドブロックやスタティックミキサー、マルチマニホールドダイ等を用いて積層する方法等を使用することができる。ここでスタティックミキサーとしては、パイプミキサー、スクエアーミキサー等が挙げられるが、本発明ではスクエアーミキサーを用いることが好ましい。

【0055】

積層に際しては本発明のポリエステル樹脂組成物からなる層が少なくとも片表面を構成することが好ましい。

【0056】

このようにしてダイから吐出された積層構造を有するシートもしくは単膜シ-

トは、キャストイングドラム等の冷却体上に押し出され、冷却固化され、キャストイングフィルムが得られる。この際、ワイヤー状、テープ状、針状あるいはナイフ状等の電極を用いて、静電気力によりキャストイングドラム等の冷却体に密着させ、急冷固化させるのが好ましい。

【0057】

このようにして得られたキャストイングフィルムは、必要に応じて二軸延伸しても構わない。二軸延伸とは、縦方向および横方向に延伸することをいう。延伸は、逐次二軸延伸しても良いし、同時に二方向に延伸してもよい。また、さらに縦および／または横方向に再延伸を行ってもよい。

【0058】

ここで、縦方向への延伸とは、フィルムに長手方向の分子配向を与えるための延伸をいい、例えば、ロールの周速差により施される。この延伸は1段階で行ってもよく、また、複数本のロール対を使用して多段階に行っても良い。延伸の倍率としては、2～15倍が好ましく、より好ましくは2.5～7倍がとくに好ましく用いられる。

【0059】

また、こうして得られたフィルムの表面に、グラビアコーターやメタリングバー等のコーティング技術を用いて、コーティングを施すことにより、易接着層や易滑層を付与しても構わない。

【0060】

また、横方向の延伸とは、フィルムに幅方向の配向を与えるための延伸をいい、例えば、テンターを用いて、フィルムの両端をクリップで把持しながら搬送して、幅方向に延伸する。延伸の倍率としては、2～10倍が好ましい。

【0061】

また、同時二軸延伸の場合には、テンター内にてフィルムの両端をクリップで把持しながら搬送しつつ、縦方向および横方向に同時に延伸するものであり、この方法を用いてもよい。

【0062】

こうして二軸延伸されたフィルムは、平面性、寸法安定性を付与するために、

テンター内で延伸温度以上融点以下の熱処理を行うのが好ましく、均一に徐冷後、室温まで冷やして巻き取られる。本発明のフィルムにおいては、熱処理温度としては120℃～240℃であることが、平面性、寸法安定性等の点からは好ましい。

【0063】

【実施例】

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の物性値は以下に述べる方法で測定した。

【0064】

(1) ポリエステル樹脂組成物中のチタン元素、アルカリ土類金属元素、リン元素、アンチモン元素の含有量

理学電機社製蛍光X線装置（型番3270）を用い、ポリマ8gを熔融し板状に成型し、蛍光X線の強度を測定した。この値を含有量既知のサンプルで予め作成した検量線を用い、金属含有量に換算した。

【0065】

(2) ポリエステル樹脂組成物中の粗大異物の数（チタン元素含有粒子の個数密度）

測定にはハイビジョン画像解析装置を適用し、測定装置として、ハイビジョンパーソナル画像解析システム（株）ピアス製PIAS-IV、光学顕微鏡としてLeitz社製Metaloplanを使用した。

【0066】

(A) プレパレート作製

ポリエステルチップを希塩酸で洗浄し、その後、精製水で洗浄した後、スライドガラスの上に試料0.2mgを乗せ、280℃にて熔融した後、挟み込むようにカバーガラスをその上に置く。試料はスライドガラスとカバーガラス間で引き延ばされた状態になり、この後カバーガラスをスライドさせながら相互に剥離した。このようにしてカバーガラス上にポリマー薄膜が形成されたプレパレートを作成した。プレパレート上のポリマー薄膜には鋭利なカミソリにて10行×10列の切れ込みを入れ、合計100個の升目を作成した。

【0 0 6 7】

(B) 調整法および測定条件

光学顕微鏡の対物レンズを 3 2 倍に設定して、暗視野法で検鏡し、画像解析装置のハイビジョンモニターにその画像を取り込む。このとき、対物レンズが高倍率であり焦点深度が小さくなるため、上側の面にピントを合わせると上側の表層約 1 μ m 程度の部分を観察することになる。

【0 0 6 8】

また、このとき、モニター上での観察倍率は 1, 5 6 0 倍となる。画像を入力する場合は白黒画像で、入力した画像は二値化を行って輝度変換する。このときの濃度レベルを表す輝度値は 1 6 0 に設定する。設定前は、あらかじめブランク値として試料をセットしない条件で測定したときの輝度平均値が 1 8 3 になるように、光学顕微鏡の絞り等の明るさを調節する。

【0 0 6 9】

(C) 測定

二値化して得られた画素の等価円の直径を粒子径とし、1 μ m 以上の粒子個数をカウントし、その粒子位置を升目から読みとった。

【0 0 7 0】

プレパレートは、ポリマー薄膜部のプラズマ灰化处理を施した後にカーボン蒸着をおこない、光学顕微鏡で 1 μ m 以上とカウントされた粒子の存在する升目を SEM-XMA にて観察し、該当粒子に含有されるチタン元素の有無を確認した。このようにしてチタン元素を含有する 1 μ m 以上の粒子個数をポリマー 0. 0 2 m g 当たりに換算した数値を粒子個数密度とした。

【0 0 7 1】

(3) キャスト表面性

キャストされたシート表面 1 0 m² 以上に光を当て、その反射光を肉眼で見てクレーターなどの表面凹凸が認められるかどうかで判定する。判定基準は、全く表面に凹凸が見られない場合を○、表面に凹凸があるが、深さが 0. 1 μ m 未満と浅く、延伸によって消失する場合を△、全面に凹凸が見られる場合を×とした。

。

【0072】

(4) 溶融樹脂の体積比抵抗

樹脂を減圧乾燥後、内径 50 mm の試験管に入れ、窒素雰囲気下でフィルム製造温度にて溶融した後、溶融樹脂中に一对の銅製電極を挿入し、直流電圧を印加し、次式によって溶融樹脂の体積比抵抗 $[\rho]$ を求めた。単位は $\Omega \cdot \text{cm}$ である。

【0073】

$$[\rho] = (V \times S) / (I \times D)$$

ここで、 V は印加電圧 (V)、 S は電極面積 (cm^2)、 I は電流値 (A)、 D は電極距離 (cm) である。

【0074】

(5) 表面粗さ R_a

JIS-B0601 に則り測定をおこなった。

【0075】

具体的には、(株)小坂研究所製の高精度薄膜段差計 ET-10 を用いて測定した。条件は、触針先端半径 $0.5 \mu\text{m}$ 、針圧 5mg 、測定長 1 ミリ、カットオフ 0.08mm とした。

【0076】

(6) ドロップアウト特性

フィルム表面に下記組成の磁性塗料およびバックコート層を塗布した。さらに小型テストカレンダー装置に (スチロール/ナイロンロール) より温度 70°C 、線圧 $2,000 \text{N/cm}$ でカレンダー処理した後 70°C で 48 時間キュアをおこなった。その後テープ原反を 8mm 幅にスリットし、カセットに組み込んでカセットテープとした。

【0077】

ドロップアウト個数は、市販の Hi8 用 VTR を用い、TV 試験信号発生器から 4.4MHz の信号を供給し、ドロップアウトカウンターを用いて再生信号の減衰が -16dB 以上、長さが $15 \mu\text{s}$ 以上のドロップアウト個数を求めた。 25°C 、 $65\% \text{RH}$ 下で 3 分間再生/巻き戻しを 100 回繰り返した後のドロップ

アウトの個数を1分間当たりの個数に換算し、次の基準にて判定した。

【0078】

0～15個/分・・・優（合格）

16～30個/分・・・良（合格）

31個/分以上・・・不良（不合格）

（磁性塗料の組成）

・鉄系メタル強磁性粉末	100重量部
・塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体	10重量部
・ポリウレタンエラストマー	10重量部
・ポリイソシアネート	5重量部
・レシチン	1重量部
・メチルエチルケトン	75重量部
・メチルイソブチルケトン	75重量部
・トルエン	75重量部
・カーボンブラック	2重量部
・ラウリン酸	1.5重量部

（バックコート層塗料の組成）

・カーボンブラック	100重量部
・ポリエステルポリウレタン樹脂	100重量部
・メチルエチルケトン	500重量部
・トルエン	500重量部

参考例1（コロイダルシリカ粒子の製造）

40重量部のエチルアルコールに4重量部の飽和アンモニア水を混合し、これを攪拌しながら4重量部の4ペンチルケイ素を添加して平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ のコロイダルシリカを得た。ついでエチレングリコールを100重量部添加し、加熱することでエチルアルコールおよび水を留出させ、コロイダルシリカのエチレングリコールスラリーを得た。

【0079】

参考例2（クエン酸キレートチタン化合物の合成方法）

攪拌機、凝縮器及び温度計を備えた3 Lのフラスコ中に温水(371 g)を仕込み、これにクエン酸・一水和物(532 g、2.52モル)を溶解させた。この攪拌されている溶液に滴下漏斗からチタンテトライソプロポキシド(288 g、1.00モル)をゆっくり加えた。この混合物を1時間加熱、還流させて曇った溶液を生成させ、その後イソプロパノール/水混合物を減圧下で蒸留した。その生成物を70℃より低い温度まで冷却し、そしてその攪拌されている溶液にNaOH(380 g、3.04モル)の32重量/重量%水溶液を滴下漏斗によりゆっくり加えた。得られた生成物をろ過し、次いでエチレングリコール(504 g、80モル)と混合し、そして減圧下で加熱してイソプロパノール/水を除去し、わずかに曇った淡黄色の生成物(Ti含有量3.85重量%)を得た。これをエチレングリコールで希釈し、チタン化合物1重量%のエチレングリコール溶液を得た。これを触媒Aとした。

【0080】

参考例3 (乳酸キレートチタン化合物の合成方法)

攪拌機、凝縮器及び温度計を備えた1 Lのフラスコ中に攪拌されているチタンテトライソプロポキシド(285 g、1.00モル)に滴下漏斗からエチレングリコール(218 g、3.51モル)を加えた。添加速度は、反応熱がフラスコ内容物を約50℃に加温するように調節した。その反応混合物を15分間攪拌し、その反応フラスコに乳酸アンモニウム(252 g、2.00モル)の85重量/重量%水溶液を加え、透明な淡黄色の生成物(Ti含有量6.54重量%)を得た。これをエチレングリコールで希釈し、チタン化合物1重量%のエチレングリコール溶液を得た。これを触媒Bとした。

【0081】

参考例4 (チタンアルコキシド化合物の合成方法)

攪拌機、凝縮器及び温度計を備えた2 Lのフラスコ中に攪拌されているチタンテトライソプロポキシド(285 g、1.00モル)に滴下漏斗からエチレングリコール(496 g、8.00モル)を加えた。添加速度は、反応熱がフラスコ内容物を約50℃に加温するように調節した。その反応フラスコに、NaOH(125 g、1.00モル)の32重量/重量%水溶液を滴下漏斗によりゆっくり

加えて透明な黄色の液体を得た (Ti 含有量 4.44 重量%)。これをエチレングリコールで希釈し、チタン化合物 1 重量%のエチレングリコール溶液を得た。これを触媒 C とした。

【0082】

実施例 1

(ポリエチレンテレフタレート of 製造)

高純度テレフタル酸 100 重量部とエチレングリコール 43 重量部のスラリーを予めビス (ヒドロキシエチル) テレフタレート約 120 重量部が仕込まれ、温度が 250℃に保持されたエステル化反応槽に 4 時間かけて順次供給し、供給終了後もさらに 1 時間かけて水を留出させながらエステル化反応を行い、このエステル化反応生成物の 120 重量部を重縮合槽に移送した。

【0083】

引き続き、エステル化反応生成物が移送された前記重縮合反応槽に、ジエチルホスホノ酢酸エチルを 0.01 重量部添加し、さらに酢酸マグネシウム 4 水塩を 0.03 重量部、さらに参考例 4 の触媒 C をチタン元素として 5 ppm となるように添加した。ついで、参考例 1 にて調製したコロイダルシリカのエチレングリコールスラリーをポリマー中の粒子濃度が 0.1% となるように添加した。

【0084】

その後、低重合体を攪拌しながら、反応系を 250℃から 285℃まで徐々に昇温するとともに、圧力を 100 Pa まで下げた。所定の攪拌トルクとなった時点で反応系を窒素パージし常圧に戻し重縮合反応を停止し、冷水にストランド状に吐出、直ちにカッティングしてポリマーのペレットを得た。

【0085】

ペレットの熔融時の体積比抵抗は $80 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ($8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$) であった。

【0086】

(ポリエステルフィルムの製膜)

前記のポリエチレンテレフタレート樹脂を減圧乾燥機にて乾燥し、押出機に供給した。

【0087】

ポリエチレンテレフタレート樹脂は押出機にて280℃で熔融状態とし、ギヤポンプおよびフィルタを介した後、Tダイに供給しシート状に成形した後、ワイヤー状電極にて静電印加しながら、表面温度20℃に保たれたキャストイングドラム上で急冷固化した。

【0088】

得られたキャストフィルムは、90℃に設定したロール群で加熱し、縦方向に3.0倍延伸後、テンターに導き、100℃の熱風で予熱後、横方向に3.3倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、テンター内で200℃の熱風にて熱処理を行い、室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの厚みは、10 μ mであった。

【0089】

得られたフィルムの特性および磁気テープに加工した後ドロップアウト評価した結果を表1に示す。

【0090】

実施例2～4

添加するチタン触媒量や種類、アルカリ土類金属化合物（実施例4は酢酸カルシウム1水塩）、リン元素添加量を変更する以外は実施例1と同様にポリエステル樹脂およびフィルムおよび磁気テープを得た。結果を表1に示す。

【0091】

比較例1

ポリエチレンテレフタレート樹脂に含有されるチタン元素量を30ppmにする以外は実施例1と同様にしてポリエステル樹脂、フィルム、磁気テープを得た。

【0092】

チタン元素量が本願範囲を超えるために樹脂中に生成した異物粒子量が多く、磁気テープとした際にはドロップアウトが頻発した。

【0093】

比較例2

ポリエチレンテレフタレート樹脂に含有されるチタン元素量を 0.2 ppm にして重合したが、フィルムが形成できる重合度を有した樹脂を得ることができなかった。

【0094】

比較例 3

重合用触媒として三酸化アンチモンを用い、アルカリ土類金属元素を用いずに実施例 1 と同様にしてポリエチレンテレフタレート樹脂を得た。

【0095】

該樹脂を用いて製膜を実施したが、キャスト性が不良であり、得られたフィルム表面にはクレター状欠点が発生した。磁気テープ加工するに値しないフィルムであった。

【0096】

実施例 5

2 台の押出機を用い、コロイダルシリカを添加しない以外は実施例 1 と同様に重合したポリエステル樹脂、比較例 3 で用いたポリエステル樹脂をそれぞれ押出、フィードブロックにて 2 層に積層し、T ダイに供給しシート状に成形した後、ワイヤー状電極にて静電印加しながら、表面温度 20℃ に保たれたキャストイングドラム上で急冷固化した。

【0097】

得られたキャストフィルムは、90℃ に設定したロール群で加熱し、縦方向に 3.0 倍延伸後、テンターに導き、100℃ の熱風で予熱後、横方向に 3.3 倍延伸した。延伸したフィルムは、そのまま、テンター内で 200℃ の熱風にて熱処理を行い、室温まで徐冷後、巻き取った。得られたフィルムの積層比率は実施例 2 のポリエステル樹脂が 90% (重量比率)、比較例 3 のポリエステル樹脂が 10% であった。なお、磁性体は実施例 2 のポリエステル樹脂を積層した表面に塗布した。結果を表 1 に示す。

【0098】

【表 1】

表 1

	ポリエステル樹脂特性						フィルム特性		
	チタン元素量 (ppm)	アルカリ 土類元素量 (種類/ppm)	リン元素量 (ppm)	アンチモン 元素量 (ppm)	溶融時の 体積比抵抗 ($M\Omega \cdot cm$)	粒子個数 (個/0.02mg)	キャスト性	Ra (nm)	ドロップアウト個数 (合格/個)
実施例1	5	Mg/30	10	0	80	3	○	6	合格/3
実施例2	15	Mg/30	10	0	50	50	○	12	合格/12
実施例3	5	なし	10	0	500	7	△	5	合格/6
実施例4	2	Ca/100	35	0	40	2	○	10	合格/10
実施例5	10.5	Mg/21	10	60	—	—	○	10	合格/10
比較例1	30	Mg/30	10	0	60	260	○	20	不合格/50
比較例2	0.2	Mg/30	10	0	—	—	—	—	—
比較例3	0	なし	10	200	1000	10	×	—	—

注1) $1M\Omega \cdot cm = 1,000,000\Omega \cdot cm$

注2) 実施例5の各種元素量はフィルム全体の分析値。

注3) 実施例5のフィルム特性はTi元素含有層表面の特性

【0099】

【発明の効果】

異物が少なく、環境衛生性に優れたポリエステル樹脂組成物およびポリエステルフィルムを得ることができ、磁気記録媒体として好適に使用することができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

磁気記録媒体用フィルムとして好適な触媒起因の異物を低減させたポリエステル樹脂組成物およびポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】

触媒残渣としてチタン化合物をポリエステルに対するチタン原子換算で0.5～50ppm含有し、リン化合物をポリエステルに対するリン原子換算で0.1～100ppm、アンチモン化合物をポリエステルに対するアンチモン原子換算で30ppm以下含有し、かつ、等価円直径が1 μ m以上であるチタン元素含有粒子の個数密度が100個/0.02mg未満であるポリエステル樹脂組成物とする。

【選択図】 なし



特願 2002-349521

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日

2002年10月25日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名

東レ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.